



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 147 247

Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patengesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

11) 147 247

(44) 25.03.81

Int. Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 08 F 255/00  
C 08 K 5/54

21) WP C 08 F / 212 950

(22) 17.05.79

---

71) siehe (72)

72) Rühlmann, Klaus, Prof. Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Chem.; Jansen, Irene, Dipl.-Chem.; Hamann, Horst, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Lohmann, Gisela, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Hahn, Mathias, Dipl.-Chem., DD

73) siehe (72)

74) Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung, BfN, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13

---

54) Verfahren zur Herstellung oxydationsgeschützter Polymere

---

57) Die Erfindung betrifft oxydationsgeschützte Polymere, Copolymere und Blockcopolymere. Ein wirksamer Oxydationsschutz wird erreicht, indem Antioxydansgruppen enthaltene siliciumorganische Verbindungen als Abbrecher der anionischen Polymerisation oder Copolymerisation eingesetzt werden. Die Antioxydansgruppen sind hydrolysebeständig mittels kovalenter Bindung an die Polymerstruktur gebunden. Sie sind unter den Bedingungen der Plastverarbeitung nicht flüchtig und befinden sich bevorzugt in der Oberfläche. Mit geringem Einsatz an Antioxydanzmittel wird ein maximaler Schutz vor oxydativen Einflüssen gewährleistet.

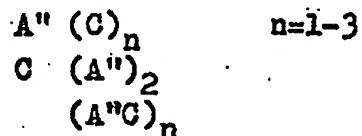
212950 -1-

Titel der Erfindung

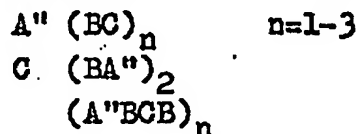
Verfahren zur Herstellung von oxydationsgeschützten Polymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxydationsgeschützten Polymeren der allgemeinen Formeln:



oder Blockkopolymeren der allgemeinen Formeln:

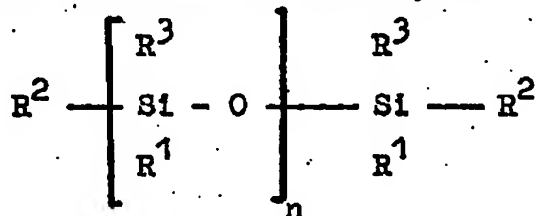


wobei A'' = Antioxydansrest enthaltendes Silan oder Siloxan

B = Polysiloxanblock

C = Polyolefinblock

bedeuten und A der in der Regel der folgenden Formel genügt:



mit R<sup>1</sup> = Antioxydansgruppe enthaltender Rest, der teilweise durch R<sup>3</sup> ersetzt sein kann

R<sup>2</sup> = hydrolysierbare Gruppe

R<sup>3</sup> = Alkyl- oder Arylrest

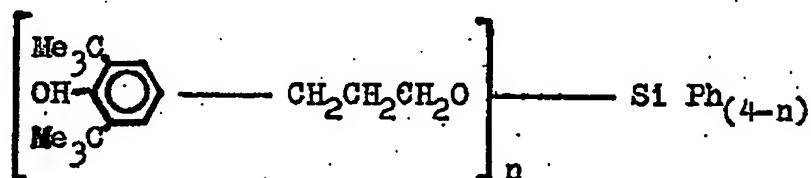
n = 0-20

Analoge Verbindungen mit trifunktionellen Silaneinheiten, oder mit nur einer hydrolysierbaren Grupp können in gleicher Weise verwendet werden.

Die Antioxydangruppen sind hydrolysebeständig mit kovalenter Bindung in der Polymerstruktur verankert. Sie befinden sich bevorzugt in der Oberfläche des Polymeren und verflüchtigen sich nicht während einer nachfolgenden z.B. formgebenden Bearbeitung, wodurch mit geringem Einsatz an Antioxydanzmitteln ein maximaler Schutz der Polymeren vor oxydativen Einflüssen gewährleistet wird.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Technik wird die Stabilisierung von Polymeren meist durch physikalisches Zumischen von Antioxydanzien, wie z.B. Ionol, durchgeführt. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit neigen die angewendeten Substanzen bei der thermischen Verarbeitung jedoch in erheblichen Maße zum Ausschwitzen. Deshalb wurde versucht, weniger flüchtige, höhermolekulare Verbindungen zu entwickeln oder das Antioxydanz mit dem zu schützenden Polymeren über Kovalenzbindungen zu verknüpfen. Eine technische Lösung wurde in der Synthese von höhermolekularen Verbindungen, wie z.B.



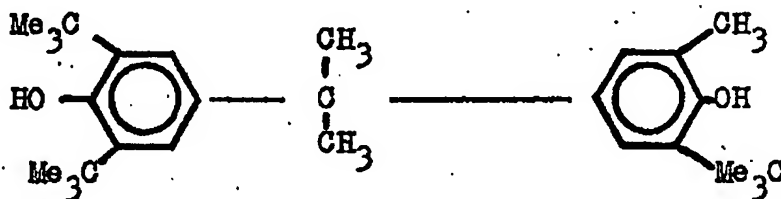
gefunden (Pietrovskii, K.B.; Ronina, M.P.; Bannikov, G.F.; Nikiforov, G.A.; Ershov, V.V.; Izv. akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 11 (1976) 2450-3). Prinzipiell ähnliche Verbindungen werden in den Patentschriften USSR 395 414; USSR 463 683, USSR 468 942, USSR 455 131 und US 3 823 114 beschrieben.

Die Si-O-C-Bindungen sind jedoch nicht hydrolysestabil. Daher werden bei Zutritt von Luft Flüchtigkeit niedermolekulare Rückstände der geschützten Verbindungen gebildet, die eine ähnlich hohe Flüchtigkeit besitzen, wie das o.g. Ionol.

Eine Verbesserung dieser Methode wurde erreicht durch die Verknüpfung von organischen und siliziumorganischen Molekül-

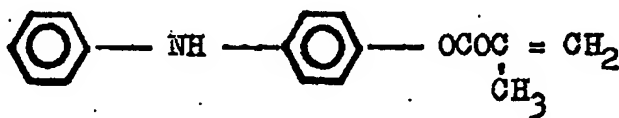
teilen über Si-C-Bindungen. So beschreibt Albarino (Albarino, R.V.; Schonhorn, H.; J. Appl. Polym. Sci. 1974, 18 (3) 63549) Verbindungen, die außer dem Antioxydansrest Alkoxygruppen besitzen. Durch Hydrolyse der letztgenannten Gruppen entsteht ein antioxydanshaltiges Netzwerk mit stark verminderten Flüchtigkeit. Dieses Siloxannetzwerk ist aber mit den meisten organischen Polymeren unverträglich.

Als höhermolekulare siliziumfreie Antioxydanzien werden u.a. Polyalkylenglykolester von sterisch gehinderten Phenolen (US 2 944 594), das Polykondensationsprodukt von

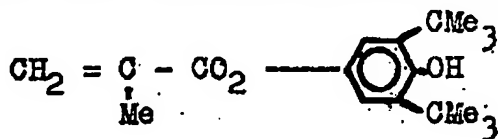


(Japan 74 45, 060), Polyäthynylpyridin (USSR 302 014) und viele andere Verbindungen vorgeschlagen.

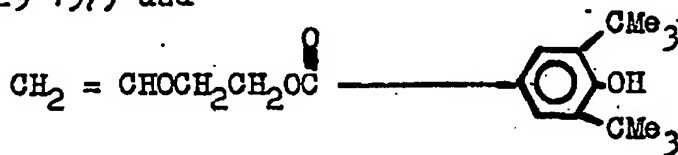
Eine weitere technische Lösung besteht darin, das Antioxydans über Kovalenzbindungen direkt mit dem zu schützenden Polymeren zu verbinden, indem es einpolymerisiert wird. In dem britischen Patent Nr. 1 402 720 wird die Copolymerisation der Verbindung



mit Styrol und Butadien geschützt. Auch die Verbindungen



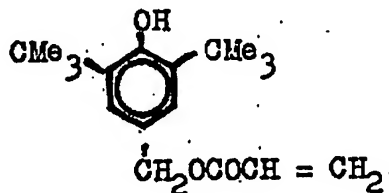
(US 3 629 197) und



(Kato, M.; J. Polymer. Sci., Polym. letters B10 (1972) 489 u. 157) wurden radikalisch einpolymerisiert. Ähnliche Verbindungen wurden durch Ziegler-Natta-Polymerisation mit den zu schützenden Polymeren verknüpft (US 3 477 991).

Eine andere Möglichkeit der festen Verankerung von Antioxydanzien in Polymeren fand Petrov. Er setzte "lebende" Polymere mit einer als Antioxydans wirkenden Schiff'schen Base um (Petrov, G. u.a. Vysokomol. Soedin. Ser. B 17 (1975) 6, 429-32).

Der Nachteil der genannten einpolymerisierten oder höhermolekularen Antioxydanzien besteht darin, daß sie sich nur zu einem geringen Teil an der Oberfläche des Polymeren befinden, wo sie ihre Hauptwirksamkeit besitzen, d.h. ein großer Teil des im Polymer enthaltenen Antioxydans bleibt wirkungslos. Eine Überwindung dieses Nachteils erreichte Evans durch Aufpfropfen eines sterisch gehinderten Phenols der Formel



auf einen dünnen Polypropylenfilm. Damit sicherte er, daß sich das Antioxydans an der Oberfläche des Polymeren befindet. (Evans, B.W.; Scott, G. European Polym. J. 10 (1974) 453). Das Antioxydans kann hier jedoch erst nach der Verformung eingebracht werden, was in großtechnischem Umfang ökonomisch nicht realisierbar ist. Nachteilig ist weiterhin, daß bei mechanischem Abrieb der Oberfläche kein Antioxydans nachgeliefert werden kann.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, oxydationsgeschützte Polymere, Copolymere bzw. Blockcopolymere herzustellen. Die Antioxydanzgruppen sollen hydrolydestabil mit kovalenter Bindung in der Polymerstruktur gebunden sein. Sie sollen sich bevorzugt an der Oberfläche des Polymeren befinden und sich auch bei einer nachfolgenden thermischen Behandlung, wie z.B. Formgebung,

nicht verflüchtig n. Es soll mit einem relativ geringen Anteil an Antioxydants ein maximaler Schutz d r Polymeren vor oxydativen Einflüssen err icht w rden.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, Polymere mit Antioxydantsresten zu synthetisieren, bei denen das Antioxydants hydrolysestabil gebunden und bei der Verarbeitung nicht flüchtig ist, und wo sich das Antioxydants bevorzugt in den Oberflächenschichten befindet. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß der Antioxydantsrest über einen siliziumorganischen Rest an ein Polymeres gebunden wird. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in einer anionischen Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen oder von Olefinen und cyclischen Siloxanen und dem Abbruch der Polymerisation mit reaktiven, antioxydantsgruppenhaltigen Siliziumverbindungen. Die anionische Polymerisation wird bevorzugt in aprotischen (z.B. Hexan) oder aprotisch dipolaren Lösungsmitteln (z.B. Tetrahydrofuran) durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur liegt bevorzugt bei - 80 bis + 50 °C. Als Initiator werden metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems (z.B. Li-Alkyle) oder Alkalimetallaromaten (z.B. Na- oder K-Naphthalin) verwendet.

Bei der Polymerisation oder Copolymerisation der Olefine, wie z.B. Styrol, Butadien oder Acrylnitril entstehen Polymeranionen  $C\bar{O}$  oder -dianionen  $C\bar{C}$ . Bei der Copolymerisation der Olefine mit cyclischen Siloxanen, wie z.B. Hexamethylcyclotrisiloxan ( $D_3$ ) oder Oktamethylcyclotetrasiloxan ( $D_4$ ), entstehen in Abhängigkeit vom verwendeten Initiator Polymeranionen des Typs  $CB^-$  bzw.  $BCB^-$  (B=Polysiloxan, C=Polyolefin) mit Silanolatendgruppen. Diese Polymermono- oder dianionen werden bei Zimmertemperatur mit mono-, di- oder trifunktionellen antioxydantshaltigen Siliziumverbindungen als Abbrecher umgesetzt. Dabei entstehen Produkte der allgemeinen Formeln:

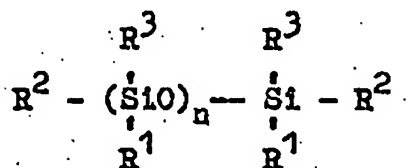


(A" = Antioxydansrest enthaltendes Siloxan

B = Polysiloxanblock

C = Polyol finblock)

Um den erfindungsgemäßen Siliziumabbrecher der allgemeinen Formel



zu erhalten, werden durch bekannte Methoden Antioxydansreste mit reaktiven Silanen verbunden, z.B. können durch Dehydratisierung oder Verätherung C=C-Doppelbindungen in das Antioxydansmolekül eingeführt werden und an diese Doppelbindungen Halogen-Alkoxy- oder Acyloxyhydrogensilane addiert werden. Die beschriebenen Siliziumverbindungen können mit einem Wasserlösungsmittelgemisch zu Oligo- oder Polysiloxanen mit hydrolysierbaren Endgruppen partiell hydrolysiert werden. Mit den beschriebenen Antioxydansgruppen erhaltenden Silanen oder Siloxanen werden die "lebenden" Polymerketten abgebrochen. Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Nichtflüchtigkeit des Antioxydans, seine hydrolydestabile Verknüpfung mit dem Polymer, sowie die Anreicherung des Stabilisators an der Oberfläche des Polymeren. Zur letzten Forderung kann aus der Literatur belegt werden, daß die Außenschicht eines Polystyrol-Polydimethylsiloxan-Copolymeren aus reinem Polydimethylsiloxan besteht (Clark, D.T.; Dilks, A.; Peeling, J., Thomas, H.R. Faraday Discuss. Chem. Soc. 60 (1976) 183-95). Da sich erfindungsgemäß das Antioxydans im Siloxanteil befindet, ist an der Oberfläche eine hohe Konzentration an Antioxydans gesichert.

Die genannten Vorteile stellen einen technischen Fortschritt der bisher bekannten Lösungen dar.

Beispiel 1: Herstellung von Polystyrol des Typs (A'')<sub>2</sub>C

7,9 g ( $7,58 \times 10^{-2}$  Mol) Styrol werden 0,097 g ( $1,52 \times 10^{-3}$  Mol) n-Butyllithium (gelöst in 0,5 ml Hexan) als Initiator in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter völlig inerten Bedingungen anionisch polymerisiert.

Anschließend wird mit dem Antioxydans, hergestellt durch Addition von Methylchlorosilan an den Allyläther des 2,6-Di-t-butylhydrochinons, (a) bzw. Dimethylchlorosilan (b) abgebrochen.

Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt und nochmals umgefällt.

Die Polymere werden eine Woche im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$$\bar{M}_n = 10\,400$$

% Antioxydans : 2,1

Ergebnisse der DTA-Untersuchungen der Polystyrole,  
MG: 10 400

Probe	Zersetzungsbeginn $^{\circ}\text{C}/$	Gewichtsverlust 0 - $310^{\circ}\text{C}$ / % /
a	300	3,0
b	235	18,5

a - Ionol chemisch verankert

b - ohne Stabilisator

Beispiel 2: Herstellung von Polystyrol-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs A'(BG)<sub>2</sub>

15,64 g (0,15 Mol) Styrol werden mit 0,04 g ( $6,3 \times 10^{-4}$  Mol) n-Butyllithium) gelöst in 0,5 ml Hexan als Initiator in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter völlig inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 15,64 g (0,07 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>), gelöst in 40 ml THF, bei Zimmertemperatur zugesetzt und die Mischung auf  $30^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach beendeter Copolymerisation wird mit dem Antioxydans, hergestellt durch Addition von Methylchlorosilan an den Allyläther des 2,6-Di-t-butylhydrochinons (a) bzw. Dimethylchlorosilan (b)



(c) abgebrochen.

Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt, mit Hexan versetzt, um Homopolysiloxan herauszulösen, und nochmals umgefällt.

Die Polymeren werden eine Woche bei ca. 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$M_n$  : 105 300

% Si : 17,35

% Antioxydans : 0,21

Ergebnisse der DTA-Untersuchungen der Polystyrol-Polydimethylsiloxan-Copolymere,

MG : 105 300

Probe	Zersetzungsbeginn / °C /	Gewichtsverlust 0 - 310 °C [%]
-------	-----------------------------	--------------------------------------

a	310	0,9
b	285	5,1
c	276	7,3

a - Ionol chemisch verankert

b - Ionol physikalisch zugemischt

c - ohne Stabilisator

Beispiel 3: Herstellung von Polystyrol-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs C(BA")<sub>2</sub>

15,64 g (0,15 Mol) Styrol werden mit 0,21 g ( $1,26 \times 10^{-3}$  Mol) K-Naphthalin (gelöst in 1 ml THF) als Initiator in THF bei - 78 °C unter völlig inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 15,64 g (0,07 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D<sub>3</sub>), gelöst in 40 ml THF, bei Zimmertemperatur zugesetzt und die Mischung auf 30 °C erhitzt. Nach beendeter Copolymerisation wird mit dem Antioxydans, hergestellt durch Addition von Dimethylchlorsilan an den Allyläther des 2,6-Di-*t*-butyl-hydrochinons, bzw. Trimethylchlorsilan abgebrochen. Aufarbeitung siehe Beispiel 2

$M_n$  : 100 000

% Si : 18,9

Beispiel 4: Herstellung von Polybutadien-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs A"(BC)<sub>2</sub>

27,8 g (0,51 Mol) Butadien werden mit 0,073 g ( $1,15 \times 10^{-3}$  Mol) n-Butyllithium (gelöst in 0,5 ml Hexan) als Initiator in Hexan bei + 50 °C unter völlig inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 6,88 g ( $3,09 \times 10^{-2}$  Mol) D<sub>3</sub>, gelöst in 40 ml THF, zugesetzt und die Mischung auf 30 °C erhitzt.

Nach beendeter Copolymerisation wird mit dem Antioxydans, hergestellt durch Addition von Methylchlorosilan an den Allyläther des 2,6-Di-t-butylhydrochinons, bzw. Dimethylchlorosilan abgebrochen.

Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt und nochmals umgefällt. Die Polymeren werden ca. eine Woche bei ca. 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel 5: Herstellung von Polybutadien-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs C(BA")<sub>2</sub>

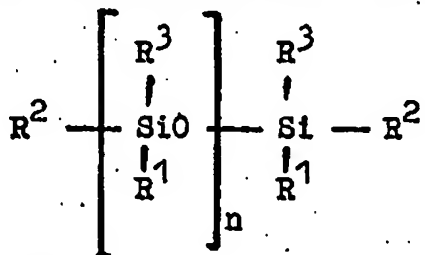
28,5 g (0,53 Mol) Butadien werden mit 0,3 g ( $2,2 \times 10^{-3}$  Mol) Na-Naphthalin (gelöst in 1 ml THF) als Initiator in THF bei - 78 °C unter völlig inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 3,18 g ( $1,43 \times 10^{-2}$  Mol) D<sub>3</sub>, gelöst in 40 ml THF, bei Zimmertemperatur zugesetzt und die Mischung auf + 30 °C erhitzt.

Nach beendeter Copolymerisation wird mit dem Antioxydans, hergestellt durch Addition von Dimethylchlorosilan an den Allyläther des 2,6-Di-t-butylhydrochinons, bzw. Trimethylchlorosilan abgebrochen.

Aufarbeitung siehe Beispiel 4.

## Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von oxydationsgeschützten, durch anionische Polymerisation erhaltenen Olefin-Polymeren, -Copolymeren oder -Blockcopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der anionischen Polymerisation als Mono- oder Dianionen entstandenen Polymerketten mit antioxydansgruppenhaltigen Organosiliziumverbindungen der allgemeinen Formel



wobei bedeuten

- $R^1$  = Antioxydansgruppe enthaltender Rest, der teilweise durch  $R^3$  ersetzt sein kann
- $R^2$  = hydrolysierbare Gruppe
- $R^3$  = Alkyl- oder Arylrest
- $n$  = 0-20

als Kettenabbrecher umgesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Kettenabbruch mit den antioxydansgruppenhaltigen Organosiliziumverbindungen die Olefinpolymermono- oder -dianionen mit antioxydansgruppenfreien Organosiliziumverbindungen oder Organosiloxanblöcken copolymerisiert werden.